

TM-77788
N85-17712

(日本化学会誌, 1974, (7), p. 1299~1301)

置換アントラセン類の光電導性におよぼす置換基効果¹²⁾

(1973 年 12 月 3 日 受理)

杉本 晃・加藤 紳司・井上 博夫・井本 英二*

1,5-ジアセチルアントラセン〔2〕, 1-アセチルアントラセン〔3〕, 9-アセチルアントラセン〔4〕, 1,5-ジクロロアントラセン〔5〕, 1,5-ジエチルアントラセン〔6〕, 1,5-ジメトキシアントラセン〔7〕, 9-シアノアントラセン〔8〕および置換基のないアントラセン〔1〕の光電導性を検討した。〔1〕,〔5〕,〔6〕,〔7〕および〔8〕の光電流スペクトルはそれらの蒸着膜の吸収スペクトルに対応するが,〔2〕と〔3〕の場合には吸収スペクトルの吸収端波長付近に異常な光電流ピークを示す。光電流の大きさは, 5-二置換体〔1〕>一置換体の順となり,〔4〕は光電流を示さない。フェナジン類の場合とは逆に, アントラセン誘導体の光電導性は雰囲気を変えて空素から空気に変えると良好になる。

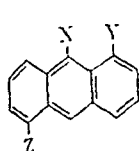
1 緒 言

著者らは前報^{1,2)}で置換フェナジン類の電導性を検討し, 暗電導性には置換基効果が認められないのに対し, 光電導性には置換基の種類と位置が大きく影響することを見いだした。本報においては, フェナジン環と等しいπ電子構造をもち, しかも電子受容性のフェナジンにくらべ強い電子供与性のアントラセンについて, その電導性におよぼす置換基効果を調べ, フェナジン類の結果と比較検討する。さらに, 置換基を導入してアントラセンの可視部の吸収を強め, より良好な光電導性を得ようとした。電導性を調べたアントラセン類は, 1,5-位二置換体が4種, 9-位置換体が2種, さらに1-アセチルアントラセンとアントラセンそのものの計8種類である。1,5-二置換体を選んだのは, 相当するフェナジン誘導体が大きな光電流を示したという理由による。

2 実 験

2.1 試 料

アントラセン〔1〕は無水フタル酸とベンゼンから四段階を経て合成した³⁾。1,5-ジアセチルアントラセン〔2〕⁴⁾, 1-アセチルアントラセン〔3〕⁵⁾ および 9-アセチルアントラセン〔4〕⁶⁾ は



- (1) X=Y=Z=H (5) X=H, Y=Z=Cl
(2) X=H, Y=Z=COCH₃ (6) X=H, Y=Z=C₂H₅
(3) X=Z=H, Y=COCH₃ (7) X=H, Y=Z=OCH₃
(4) X=COCH₃, Y=Z=H (8) X=CN, Y=Z=H

この報文を『有機半導体に関する研究 (第15報)』とする。前報(第14報), 杉本 晃, 井上 健次, 井上 博夫, 井本 英二, 日化, 1974, 1294。

* 大阪府立大学工学部応用化学教室, 591 堺市百舌鳥楠町。杉本 晃, 古山 静夫, 井上 博夫, 井本 英二, 日化, 1974, 1289。

〔1〕 L. F. Fieser, "Experiments in Organic Chemistry", Maruzen, Tokyo (1961) p. 162。

〔2〕 H. F. Bassilios, M. Shawky, A. Y. Salem, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 679(1962)。

〔3〕 C. Merriitt, Jr., C. E. Braun, "Organic Syntheses", Coll. Vol. N, p. 8 (1963)。

〔1〕のアセチル化により, 1,5-ジクロロアントラセン〔5〕⁷⁾ および 1,5-ジメトキシアントラセン〔7〕⁸⁾ は相当するアントラキノ誘導体の還元により, また, 9-シアノアントラセン〔8〕⁹⁾ は〔1〕と BrCN との反応によってそれぞれ文献記載の方法に準じて合成した。ここで〔7〕の原料である1,5-ジメトキシアントラキノンは1,5-ジクロロアントラキノンとナトリウムメトキシドとの反応によって合成した¹⁰⁾。

1,5-ジエチルアントラセン〔6〕¹¹⁾: 1,5-ジアセチルアントラセン〔2〕5g, NaOH 6g, ジエチレングリコール 200ml および H₂NNH₂・H₂O 30ml の混合物を1.5時間加熱還流したのち, さらに2時間 200°C にたもった。反応混合物を100gの水水中に投じ, 酢酸で中和したのち, ベンゼンで抽出し, そのベンゼン抽出液を水洗後 Na₂SO₄ 上で乾燥した。アルミナカラムに通して流出液のベンゼンを留去したのち, 残留物をエタノールから再結晶して mp 111~112°C のプリズム状の〔6〕を1.5g得た。

分析値 C 92.39%, H 7.82%

C₁₈H₁₈としての計算値 C 92.26%, H 7.74%

δ_{CDCl₃}: 1.43 (6H, t, CH₃), 3.19 (4H, q, CH₂), 7.15~7.42 (4H, m, aromatic protons), 7.65~7.93 (2H, m, aromatic protons), 8.49 (2H, s, aromatic protons)

質量スペクトル: m/e=234 (M⁺)

1,5-ジアセチルアントラキノン¹²⁾は文献記載の方法にしたがって合成した (mp 312.5~313°C (文献値 320°C))。1,5-ビス(1-ヒドロキシエチル)-アントラセンは〔2〕をテトラヒドロフラン-エタノール (3:1 v/v) 溶液中, NaBH₄ で還元して得た (mp 175~185°C)。IR および NMR スペクトルおよび元素分析の結果からジアルコールであることを認めたが, 立体異性体の混合物のた

〔5〕 E. Bergmann, A. Weizmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1801(1938)。

〔6〕 W. Kelly, J. S. Shannon, *Aust. J. Chem.*, 13, 103(1960)。

〔7〕 P. Karrer, E. Zeller, *Helv. Chim. Acta*, 2, 482(1919)。

〔8〕 J. W. Ciolek, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2726。

〔11〕 Wolff-Kishner 法によった。条件は L. J. Durham, D. J. McLeod, J. Gason, "Organic Syntheses", Coll. Vol. N, p. 510 (1963) にならった。

A Sugimoto, S. Furuyama, H. Inoue, E. Imoto
Nihon Kagaku Kaishi, 1974, 1299

め単一化合物をとり出すことは困難で、そのまま使用した。

電導性の測定に用いた試料はいずれもカラムクロマトグラフィー、再結晶および減圧昇華の操作を暗所でくり返して精製したものである。クロマトグラフィーは吸着帯が単一になるまでくり返して行なった。

2.2 測定

電導性の測定は既報¹²⁾記載の装置を用い、同様の方法によって行なった。すなわち、蒸着したアルミニウムを電極とし、その上に真空蒸着法によって試料をつけ「表面型セル」を作成した。このセル(試料の厚さ2~5 μ)を減圧下に10時間以上たもったのち、窒素を導入して常圧にもどし、窒素雰囲気下で光電流を測定した。単色光源として日本分光製凹面格子照射分光器(Xeアークランプ CRM-50 型)を用いた。測定セルにいろいろの波長の単色光を照射し、そのときに流れる電流値を各波長について1光量子あたりの値に換算した。結果の部に示す光電流スペクトルには測定波長範囲内の最大値を100として換算しなおした値をプロットした。ガラス板上に着けた蒸着膜の吸収スペクトルは日立分光光度計(124 型)を用いて測定した。スペクトルの吸収端波長(しきい値)はEley と Williams¹³⁾の方法にしたがって求めた。

3 結果と考察

3.1 置換アントラセン類の光電導性

8種のアントラセン類はいずれも暗所では測定限界($10^{15} \Omega$)以上の高い抵抗を示し、暗電導性によらず置換基効果を検討するにいたらなかった。しかし、光電流は〔4〕を除くすべての試料について観察された(表1)。各試料により吸収波長が異なり、また可視部の吸収は弱いため白色光照射下の光電流の大きさを比較することは困難である。そこで、光電流スペクトルの可視部における極大光電流ピークの高さを各試料について比較すると、その大きさは〔5〕,〔1〕>〔7〕,〔2〕>〔6〕>〔8〕,〔3〕>〔4〕の順に減少する傾向を示した。しかし、1,5-二置換体ではとくに大

きな差は認められず、光電流は置換基の種類によって影響されなかった。また、1位または9位にアセチル基またはシアノ基を導入すると、その光電流は未置換のアントラセンの光電流にくらべていちじるしく低下した。とくに、9-位置換体〔4〕の光電流は検知できないほど小さい。

各試料の蒸着膜の可視吸収スペクトルと光電流スペクトルを比較すると、〔2〕と〔3〕の場合に特異な現象が認められた。表1に各試料の最長波長側の吸収極大波長と光電流極大波長を示した。また、一例として、〔5〕と〔2〕の光電流と吸収スペクトルをそれぞれ図1と図2に示した。すなわち、〔2〕の場合、光電流の極大が吸収端波長付近に現われ、両スペクトルのしきい値は一致しなかった。カラムクロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィーを用いて〔2〕をくり返して精製し測定したが、光電流スペクトルはほとんど変わらなかった。また、〔2〕に不純物を微量的に添加し、その吸収端波長付近の光電流スペクトルの変化を調べた。すなわち、〔2〕の合成あるいは精製時に生成混入するおそれのある1,5-ジアセチルアントラキノンは1,5-ビス(1-ヒドロキシエチル)アントラセンを不純物としてとりあげ、前者の場合には〔2〕の蒸着膜上に重ねて蒸着し、後者の場合には約5 mol% 混入した試料を蒸着して測定セルを作成し光電流スペクトルを測定した。しかし、これらの不純物を添加しても光電流スペクトルは〔2〕のそれと変わらないことがわかった。さらに、〔2〕を他の光電導物質中に分散すると不純物の濃度が減少してその効果も減少すると考え、〔5〕と〔2〕の混合物の蒸着を行な

Table 1 Physical properties of the anthracene derivatives

Compd.	mp (lit.) (°C)	Absorption max. ^{a,b)} (nm)	i_p max. ^{b)} (nm)	Fluores- cence ^{a)} (color)
〔1〕	216(216)	395	395	Violet
〔2〕	215~216 (213)	445	470~475	Yellowish green
〔3〕	108~109 (109)	415	430	Pale blue
〔4〕	76.5 (75~76)	397	—	—
〔5〕	185~185.5 (187~188)	410	410	Bluish violet
〔6〕	111~112	397	390~395	Violet
〔7〕	227~227.5 (228)	405	400~410	Greenish blue
〔8〕	177.5~178 (170~172)	430	430	Greenish yellow

a) Film.

b) The wavelength of the maximum peak which appears at longer wavelength side.

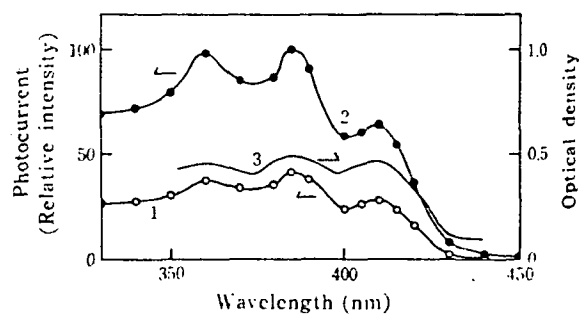


Fig. 1 Photocurrent and absorption spectra of film of [5]

- 1: Photocurrent under N_2 (1300 V/cm)
2: Photocurrent under air (1300 V/cm)
3: Absorption

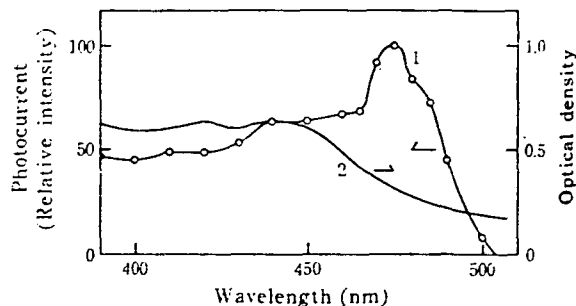


Fig. 2 Photocurrent and absorption spectra of film of [2]

- 1: Photocurrent (1300 V/cm)
2: Absorption

- 9 12) H. Inoue, K. Noda, E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37, 332(1964).
10 13) D. D. Eley, W. P. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1528(1968).

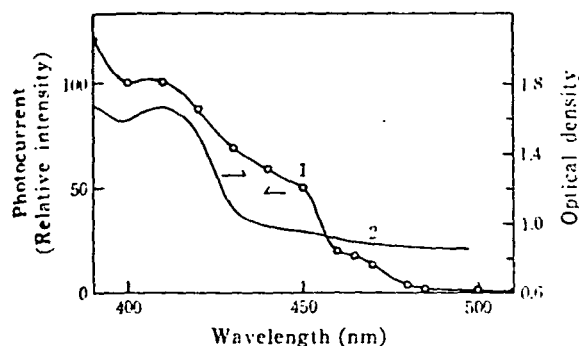


Fig. 3 Photocurrent and absorption spectra of [5] doped with [2]

1: Photocurrent (1300 V/cm)
2: Absorption

った。すなわち、ベンゼン中に [5] と [2] を溶かし、溶媒を留去後残留物をそのまま蒸着すると [5] と [2] のモル比が 27:1 の測定セルが得られた。その光電流スペクトルは図 3 に示すように 430 nm より短波長側では [5]、430 nm より長波長側では [2] と類似した光電流を示し、470 nm の異常ピークは肩として現われた。このように異種物質を添加して電導系を変化させても異常光電流が現われることから、これは [2] の分子構造

から生じる特異現象と考えられる。そして [3] が [2] に類似した現象を示すことから、この特異性はアセチル基に由来するようと思われる。

3.2 光電導性におよぼす空気の影響

窒素雰囲気下での 1,5-二置換体の光電流は窒素雰囲気下の光電流より大きくなった。図 1 に一例を示すように、この傾向は各測定波長で観察された。これは、置換アントラセン類が置換基の種類に関係なく酸素光電導性物質⁽¹⁴⁾であることを意味する。

3.3 フェナジン類との比較

光電導性におよぼす置換基効果をフェナジン類の結果と比較するとつぎのようになる。

i) フェナジン類の場合には、1,6 位にメトキシ基、クロロ基、ニトロ基または 1-ブチル基を導入するか、または 2-位にニトロ基を導入すると、光電流は大きい。一方、アントラセン類の場合には、1,5-位 (フェナジンの 1,6 位に相当する) にメトキシ基、クロロ基、アセチル基またはエチル基を導入しても光電流は未置換体の光電流とあまり変わらない。

ii) 酸素が存在する雰囲気下では、フェナジン類では光電流が減少するのに対し、アントラセン類では逆に増大する。

(1973 年 4 月, 日本化学会第 28 春年会 (一部) 講演)

(14) H. Meier, *Z. wiss. Phot.*, **53**, 1(1958).

Effects of the Substituents on the Photoconductivities of the Substituted Anthracenes†

Akira SUGIMOTO, Shinji KATO,
Hiroyo INOUE and Eiji IMOTO

Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture, Sakai-shi 591 Japan

The photocurrents of the substituted anthracenes, 1,5-diacetylanthracene [2], 1-acetylanthracene [3], 9-acetylanthracene [4], 1,5-dichloroanthracene [5], 1,5-diethylanthracene [6], 1,5-dimethoxyanthracene [7], 9-cyanoanthracene [8] and anthracene [1], were measured by using their "surface-type" cells in nitrogen. The compounds of [1], [5], [6], [7] and [8] showed the photocurrent spectra which corresponded to the absorption spectra of their evaporated films (Fig. 1). In the cases of [2] and [3], however, the anomalous photocurrent appeared in the threshold region of their absorption spectra. Especially, the anomalous photocurrent of [2] became larger (Fig. 2). The appearance of the anomalous photocurrent was characteristic of anthracenes having the acetyl group at 1- and/or 5-position. The magnitude of the photocurrents of the 1,5-disubstituted anthracenes was similar to that of [1]. On the other hand, the photocurrents of the monosubstituted anthracenes were smaller than that of [1]. Among the monosubstituted anthracenes, the compound [4] showed no photocurrent under the same conditions. Contrary to the results obtained in the cases of phenazines, the photoconductivities of the anthracene derivatives became better in air.

† Studies on Organic Semiconductors. XV.